

РОЗДІЛ II

Неорганічна хімія

УДК 546:544.344

Л. П. Марушко – кандидат хімічних наук, доцент
кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського
національного університету імені Лесі Українки

Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4\text{--AgCd}_2\text{GaS}_4$ при 820 К

*Роботу виконано на кафедрі неорганічної
та фізичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки*

За результатами РФА встановлено існування неперервного ряду твердих розчинів між сполуками $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ та $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ при 820 К із ромбічною структурою, які є твердими розчинами гетеровалентного заміщення.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, фазові рівноваги, тверді розчини.

Марушко Л. П. Фазовые равновесия в системе $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4\text{--AgCd}_2\text{GaS}_4$ при 820 К. По результатам РФА установлено существование непрерывного ряда твердых растворов между соединениями $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ и $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ при 820 К с ромбической структурой, которые являются твердыми растворами гетеровалентного замещения.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, фазовые равновесия, твердые растворы.

Marushko L. P. Phase Equilibria in the System $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4\text{--AgCd}_2\text{GaS}_4$ at 820 K. According to the results of XRD, the existence of continuous solid solutions between the $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ compounds with the orthorhombic structure, which are the solid solutions of heterovalent substitution, were confirmed at 820 K.

Key words: X-ray diffraction, phase equilibria, solid solutions.

Постановка наукової проблеми та її значення. Важливе завдання технології напівпровідникових матеріалів – отримання нових багатокомпонентних низькосиметричних сполук, які можуть значно розширити сферу традиційного використання класичних напівпровідникових матеріалів в електронній, оптоелектронній техніці та нелінійній оптиці. Перспективними в цьому аспекті є складні халькогенідні сполуки та тверді розчини на їхній основі. Значна кількість публікацій присвячена вивченню кристалохімічних та фізичних властивостей тетрарних сполук і твердих розчинів на їхній основі [1; 5–8; 12; 13; 16; 17]. Ці сполуки іноді володіють кращими електричними, оптичними, магнітними властивостями, ніж раніше відомі бінарні або тернарні напівпровідники. Тетрарні фази $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{GeX}_4$ or $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}_2\text{GaX}_4$ мають споріднену кристалічну структуру, що вказує на можливість утворення значних твердих розчинів на їхній основі, використання яких дасть змогу змінювати фізичні властивості в потрібному аспекті [9; 10; 14; 18].

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Характер утворення $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ невідомий, існують лише дані про ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S--CdS--GeS}_2$ за 298 К; ця сполука кристалізується в структурі вюрцит-станіну, пр. гр. $Pmn2_1$ з параметрами елементарної комірки $a = 0,80338$, $b = 0,65866$, $c = 0,65866$ нм [18].

Сполука $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ утворюється за перитектичною реакцією $\text{L+CdS}\Delta\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ за 1284 К у системі $\text{AgGaS}_2\text{--CdS}$ [2]. Ця сполука кристалізується в ромбічній структурі (пр. гр. $Pmn2_1$) з параметрами ґратки $a = 0,81460$, $b = 0,68989$, $c = 0,65932$ нм [2] чи $a = 0,81395$, $b = 0,69394$, $c = 0,66014$ нм [9].

Мета дослідження – установити характер взаємодії компонентів у системі $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4\text{--AgCd}_2\text{GaS}_4$, виявити межі існування твердих розчинів на основі компонентів системи та їхньої природи.

Матеріали й методи. Для дослідження фазових рівноваг у системі $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4\text{--AgCd}_2\text{GaS}_4$ сплави синтезували через 10 мол. % з елементарних компонентів особливої чистоти у вакуумованих кварцових ампулах, використовуючи стандартну методику твердофазного синтезу. Максимальна

температура синтезу залежала від температури плавлення вихідних сполук. Після першого етапу синтезу сплави розтирали в порошок і пресували в таблетки. Повторний їх синтез проводили за 1070 К упродовж 70 годин. Для окремих зразків, які не були однофазними, ці процедури повторили до трьох разів. Після цього всі сплави відпалювали за температури 820 К упродовж 300 годин. Завершивши відпал, усі сплави загартували у воду кімнатної температури.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили методом порошкової дифракції (дифрактометр ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, $\theta/2\theta$ -сканування в діапазоні кутів $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$). Розрахунок параметрів елементарних комірок для досліджуваних зразків проводили, використовуючи пакет програм CSD [3].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. З аналізу кристалічних структур $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ [18] і $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ [2, 11], які кристалізуються в одній і тій самій пр. гр. ($Pmn2_1$), але з іншим розподілом катіонів у різних правильних системах точок, ми висунули припущення про можливість упорядкування в цій системі.

За даними РФА в системі $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ – $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ за температури відпалу упорядкування не виявлено (рис. 1, 2). У цій системі за 820 К утворюється неперервний ряд твердих розчинів. При цьому відбувається гетеровалентне заміщення в катіонній підґратці: Ag^+ , $\text{Ge}^{4+} \Delta \text{Cd}^{2+}$, Ga^{3+} . Співвід-

ношення іонних радіусів: $r_{\text{Ag}^+} / r_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1,14}{0,92} = 1,24$, $r_{\text{Ga}^{3+}} / r_{\text{Ge}^{4+}} = \frac{0,61}{0,53} = 1,13$ [19].

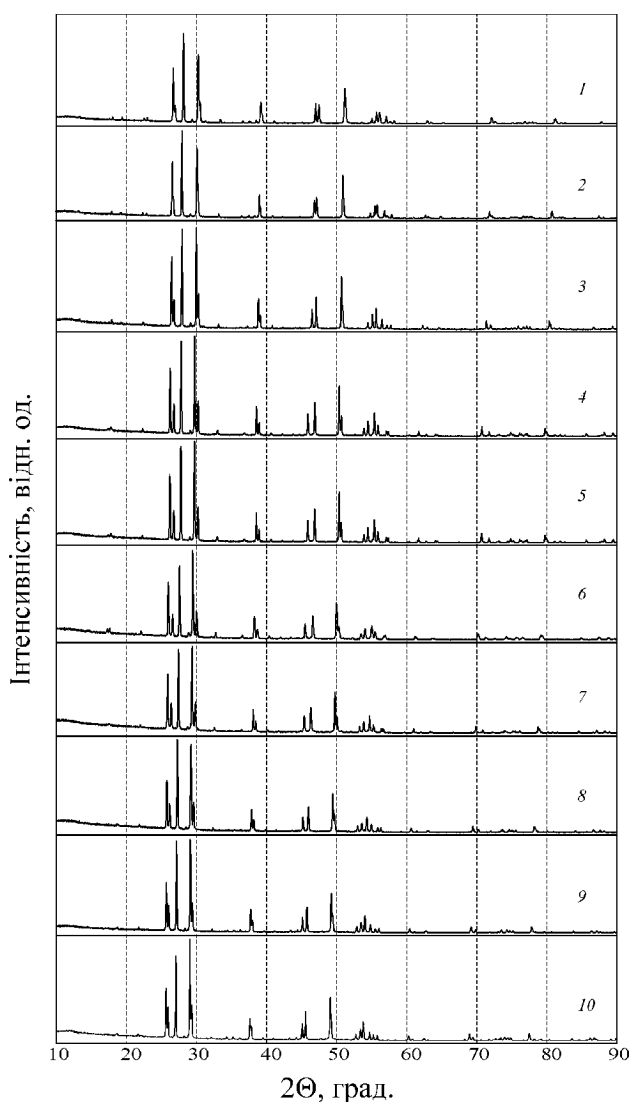


Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ – $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ (мол. % $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$):
1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 80; 9 – 90; 10 – 100

Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,80327$, $b = 0,68668$, $c = 0,65816$ нм для $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ до $a = 0,81483$, $b = 0,69048$, $c = 0,65955$ Å для $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ (рис. 2).

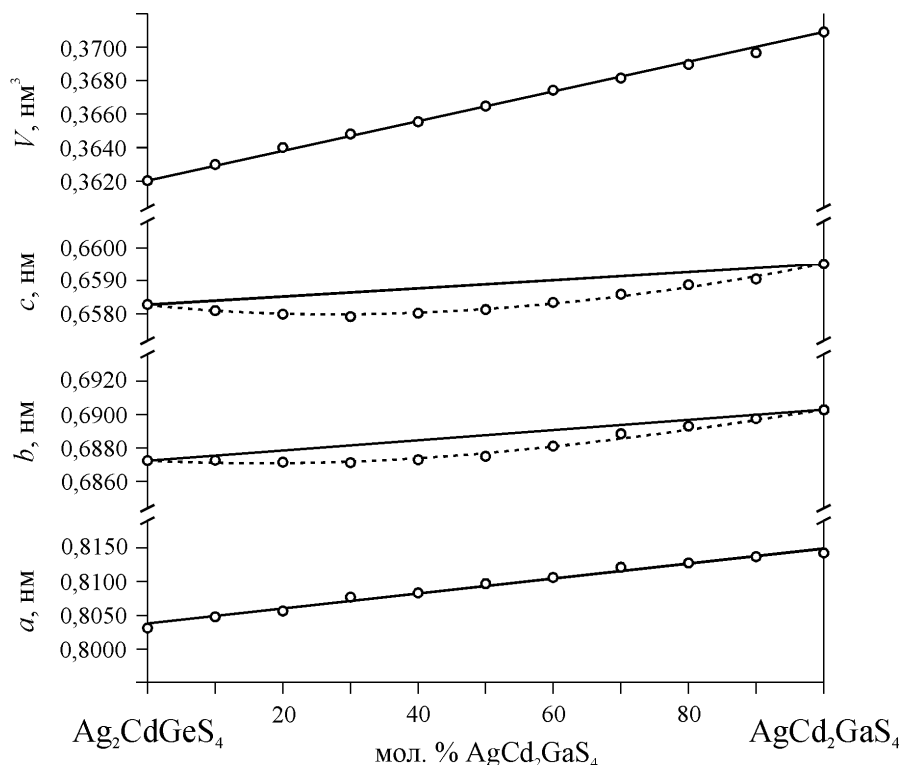


Рис. 2. Зміна періодів елементарної комірки сплавів системи $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4\text{--AgCd}_2\text{GaS}_4$

Відхилення від прямолінійності параметрів b і c має незначний мінімум для твердого розчину $\text{Ag}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ge}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_4$ при $x \approx 0,7$ (30 мол. % $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$). Однак зміна об'єму елементарної комірки є лінійною функцією від концентрації. Провести рентгеноструктурний аналіз монокристалу цього складу ми не могли, оскільки катіони Ag^+ , Cd^{2+} є сусідами в Періодичній системі й мають однакове число електронів (Ag^+ , $\text{Cd}^{2+} - 46$), що робить неможливим відокремлення їх за допомогою рентгеновського випромінювання (мають однаковий атомний фактор розсіювання f), але ця проблема може бути розв'язана за допомогою нейтронної дифракції [2].

Висновки. У системі $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4\text{--AgCd}_2\text{GaS}_4$ за 820 К виявлено існування неперервного ряду твердих розчинів із ромбічною структурою (пр. гр. $R\bar{3}m2_1$), які є твердими розчинами гетеровалентного заміщення.

Список використаної літератури

1. Lattice parameter values and phase transitions for the $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{SnSe}_4$ alloys / E. Moreno, M. Quintero, M. Morocoima [et al.] // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – Vol. 486. – № 1–2. – P. 212–218.
2. Schorr S. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series / Schorr Susan, Hoebler Hans-Joachim, Tovar Michael // European Journal of Mineralogy. – 2007. – Vol. 19. – № 1. – P. 65–73.
3. A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite – kesterite series, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4\text{--Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / Paola Bonazzi, Luca Bindi, Gian Piero Bernardini [et al.] // The Canadian Mineralogist. – 2003. – Vol. 41. – P. 639–647.
4. EPR and SQUID magnetometry study of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (stannite) and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (kesterite) / G. P. Bernardini, D. Borrini, A. Caneschi [et al.] // Physics and Chemistry of Minerals. – 2000. – Vol. 27. – № 7. – P. 453–461.
5. Lattice parameter values and phase transitions for the $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloys / E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 432. – № 1–2. – P. 142–148.
6. Lattice parameters values and phase diagram for the $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloy system / D. Caldera, M. Quintero, M. Morocoima [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 457. – № 1–2. – P. 221–224.
7. Structural characterization and magnetic properties for the semiconducting semimagnetic system $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ alloys / E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero [et al.] // Physica B : Condensed Matter. – 2002. – Vol. 320. – № 1–4. – P. 384–387.

8. Quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--Cu}_2\text{SnS}_3\text{--CdS}$ / L.P. Marushko, L.V. Piskach, O.V. Parasyuk [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 484. – № 1–2. – P. 147–153.
9. The $\text{AgGaS}_2 + 2\text{CdSe} \rightleftharpoons \text{AgGaSe}_2 + 2\text{CdS}$ system / I. D. Olekseyuk, O. A. Husak, L. D. Gulay [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 367. – № 1–2. – P. 25–35.
10. Single-crystal growth and properties of $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ / I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk, O. M. Yurchenko [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 279. – № 1–2. – P. 140–145.
11. Single crystal growth and physical properties of the $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ compound / G.Ye. Davydyuk, O.V. Parasyuk, Ya.E. Romanyuk [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 339. – № 1–2. – P. 40–45.
12. Parasyuk O. V. Single-crystal growth of $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ / O.V. Parasyuk, Y. E. Romanyuk, I.D. Olekseyuk // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 275. – № 1–2. – P. 159–162.
13. Magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloys / E. Quintero, M. Quintero, E. Moreno [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 471. – № 1–2. – P. 16–20.
14. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells / M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo [et al.] // Physica status solidi (a). – 2008. – Vol. 205. – № 1. – P. 167–170.
15. The quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S--CdS--GeS}_2$ and the crystal structure of $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ / O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, I. D. Olekseyuk [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 397. – № 1–2. – P. 95–98.
16. Chykhrij S. I. Crystal structure of new quaternary phase $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ and phase diagram of quasi-binary system $\text{AgGaS}_2\text{--CdS}$ / S. I. Chykhrij, O. V. Parasyuk, V. O. Halka // Journal of Alloys and Compounds. – 2000. – V. 312. – P. 189–195.
17. Pervykhina N. V. Redetermination of the quaternary phase silver dicadmium gallium tetrasulfide, $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ / N. V. Pervykhina, V. V. Atuchin, O. V. Parasyuk // Acta Crystallographica, Section E – 2005. – V. 61. – P. 91–93.
18. CSD – Universal program package for single crystal or powder structure data treatment / L. G. Aksel'rud, Yu. N. Gryn', P. Yu. Zavalij [et al.] // Collected Abstracts of the 12th European Crystallographic Meeting. – Moscow, 20–29 August 1989. – M. : Nauka, 1989. – V. 3. – P. 155.
19. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie / N. Wiberg // Walter de Gruyter : Berlin ; New York. – 1995. – P. 1838–1841.

Стаття надійшла до редколегії
12.04.2012 р.